

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g, 23/22

B 01 f

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

39 b5, 23/22

12 s

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1911 328

⑫

Aktenzeichen: P 19 11 328.1

⑬

Anmeldetag: 6. März 1969

⑭

Offenlegungstag: 1. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Monocarbonsäureester von Polyätheralkoholen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Rudolph, Dr. Hans, 4150 Krefeld;
Langmann, Dr. Werner, 5000 Köln-Flittard

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

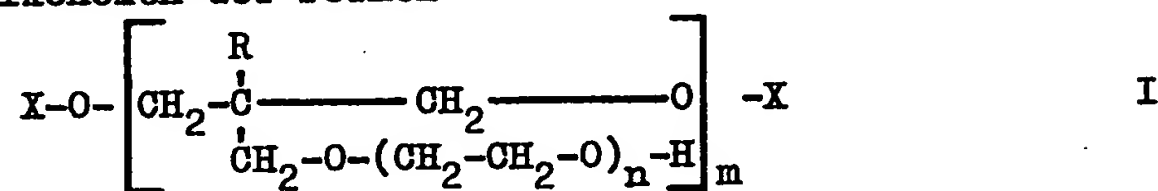
DT 1911 328

FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk 5. 3. 1969
Patent-Abteilung B/Li

Monocarbonsäureester von Polyätheralkoholen

Gegenstand der Erfindung sind Monocarbonsäureester von Polyätheralkoholen der Formel



in der

R eine Methyl- oder Äthylgruppe,

X Wasserstoff oder die Gruppierung $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{H}$,

m eine Zahl von 5 - 20, vorzugsweise 10 - 15, und

n eine Zahl von 2 - 20

bedeuten,

ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Dispergier- und Emulgiermittel.

Die erfindungsgemäßen Monocarbonsäureester werden dadurch erhalten, daß man Polyätheralkohole der Formel I mit 10 - 22 C-Atome enthaltenden, vorzugsweise 12 - 20 C-Atome enthaltenden, Monocarbonsäuren verestert, wobei man die Mengenverhältnisse zwischen Monocarbonsäuren und den Polyätheralkoholen der Formel I so wählt, daß auf jede OH-Gruppe 0,1 - 1, vorzugsweise 0,4 - 0,8, Carbonsäuremoleküle entfallen.

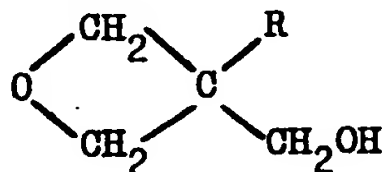
Als Vertreter der 10 - 22 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäuren seien beispielsweise genannt: gesättigte aliphatische Carbonsäuren, wie Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure,

Stearinsäure oder Behensäure, ungesättigte aliphatische Carbonsäuren, wie Ölsäure, Undecensäure, Ricinolsäure, Ricinensäure, Linolsäure oder Linolensäure, oder Gemische gesättigter und/oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren, wie sie z. B. bei der Paraffinoxydation und der Oxosynthese anfallen oder wie sie in den durch Verseifung pflanzlicher und tierischer Fette erhaltenen Fettsäuregemischen, z. B. in der Leinölfettsäure, vorliegen, ferner aromatische Carbonsäuren, wie die p-tert.-Butyl-benzoesäure oder p-Nonyl-benzoesäure.

Die Veresterung kann nach den üblichen Veresterungsverfahren vorgenommen werden; im vorliegenden Fall hat sich besonders das Veresterungsverfahren bewährt, bei dem Veresterungsmittel und zu veresterndes Produkt am Wasserabscheider, gegebenenfalls unter Zusatz eines Schleppmittels, bis zur vollständigen Veresterung erhitzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu veresternden Polyätheralkohole der Formel I kann auf verschiedene Weise vorgenommen worden sein, beispielsweise durch Polymerisieren von Trimethylenoxidalkoholen und Umsetzen der Polymerisate mit Äthylenoxid gemäß dem in der deutschen Patentschrift 1 023 227 beschriebenen Verfahren oder durch Äthoxylieren monomerer Trimethylenoxidalkohole und anschließendes Polymerisieren der erhaltenen Äthoxylierungsprodukte, z. B. gemäß dem in der deutschen Patentschrift 1 037 136 beschriebenen Verfahren.

Die den erfindungsgemäß zu veresternden Polyätheralkoholen zugrunde liegenden monomeren Trimethylenoxidalkohole entsprechen der Formel



in der

R eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Äthylgruppe,

bedeutet.

Diese Trimethylenoxidalkohole werden - vor oder nach der Polymerisation - mit Äthylenoxid in solchen Mengenverhältnissen umgesetzt, daß auf jede OH-Gruppe 2 - 20, vorzugsweise 6 - 13, Moleküle Äthylenoxid entfallen.

Die erfindungsgemäßen Monocarbonsäureester von Polyätheralkoholen der Formel I sind ausgezeichnete Dispergiermittel, z. B. für Kalkseifen, Ruß, insbesondere aber für Farbstoffe. Sie eignen sich sowohl zum Dispergieren von Farbstoffen in wäßrigen Bädern, wie auch zum Dispergieren von Farbstoffen in organischen Lösungsmitteln. Ferner sind sie hervorragende Emulgatoren für die Herstellung wäßriger Emulsionen von Kohlenwasserstoffen, pflanzlichen Ölen und Fetten und Silikonölen. Ihr Tensid-Charakter läßt sich durch den Äthoxylierungsgrad der polymeren Trimethylenoxidalkohole, die Art der Carbonsäure und insbesondere durch den Veresterungsgrad, d. h. das Verhältnis von OH-Gruppen zu Monocarbonsäuren, weitgehend variieren und so dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen. Verestert man beispielsweise 40 % der OH-Gruppen eines mit 6 Molekülen Äthylenoxid je OH-Gruppe äthoxylierten polymeren Trimethylenoxidalkohols mit Ölsäure, so erhält man einen wasserlöslichen Ester, der sich auszeichnet zum Dispergieren wasserunlöslicher Farbstoffe in wäßrigen Bädern eignet. Verestert man dagegen 80 % der OH-Gruppe des gleichen äthoxylierten polymeren Alkohols mit Ölsäure, so erhält man einen wasserunlöslichen Ester, der sich hervorragend zum Dispergieren von Farbstoffen, z. B. Dispersionsfarbstoffen oder anionischen Farbstoffen, wie sauren Wollfarbstoffen, substantiven Farbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, in organischen Lösungsmitteln, z. B. Perchloräthylen, eignet. Ferner haben sich die erfindungsgemäßen Monocarbonsäureester auch als wertvolle Waschmittel von ausgezeichnetem Schmutztragevermögen und als Egalisiermittel bewährt.

Die hervorragende Wirkung der erfindungsgemäßen Monocarbonsäureester geht u. a. daraus hervor, daß sie bereits in äußerst geringen Konzentrationen, die weit unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration üblicher Dispergierhilfsmittel liegen, auf Farbstoffe solubilisierend wirken.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile; die angegebenen Farbstoffnummern beziehen sich auf die Angaben in Colour Index, Bd. 3, 2. Auflage (1956).

Beispiel 1

140 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylenoxidalkohol ($R = C_2H_5$) mit 6 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols,

56,4 Teile Ölsäure und

350 Teile Xylol

werden unter Rühren so lange am Wasserabscheider gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet; danach wird das Xylol abdestilliert. Man erhält 192 Teile einer viskosen, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit (Säurezahl 10). Der Ester eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Dispersionen wasserunlöslicher Farbstoffe.

0,5 g des Farbstoffs Colour Index Nr. 12 100 werden mit 1 g des Esters in einer Reibschale gut verrieben, das homogene Präparat in Wasser eingetragen und die Mischung 2 Minuten intensiv gerührt. Man erhält eine stabile Farbstoffdispersion.

Beispiel 2

172 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylenoxidalkohol ($R = C_2H_5$) mit 13 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

17,6 Teilen Ölsäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 186 Teile einer Flüssigkeit, die sich in Wasser löst.

Der Ester eignet sich z. B. als Dispergiermittel für Azopigmente in den Entwicklungsbädern der Naphthol-AS-Färbung.

4 Teile 2,3-Oxynaphthoesäure- β -naphthalid werden mit 4 Teilen Äthanol angeteigt. Danach werden der Paste 2 Teile Natronlauge (Dichte 1,308) zugesetzt. Hierauf verdünnt man mit 8 Teilen enthärtetem Wasser, setzt 2 Teile Formaldehyd (30 %) zu und gibt nach einer halben Stunde die erhaltene Lösung in 1000 Teile Wasser, dem vorher 5 Teile Natronlauge (Dichte 1,308) zugesetzt worden sind. In dieser Flotte wird Baumwollstückware eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur behandelt, abgequetscht und anschließend 30 Minuten mit einer Flotte behandelt, die im Liter 7,5 Teile des Diazoniumsalzes von 4-Chlor-2-amino-toluol, 2 Teile des Esters und 50 Teile Kochsalz enthält. Dann wird gespült und in üblicher Weise geseift. Die Entwicklungsflotte besitzt eine durch den Zusatz des Produktes verbesserte Haltbarkeit; die erhaltene Rot-Färbung zeichnet sich durch eine hervorragende Reibecktheit aus.

Beispiel 3

175 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylenoxidalkohol ($R = C_2H_5$) mit 6 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

25 Teilen Laurinsäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 198 Teile einer Flüssigkeit, die sich in Wasser löst.

Der Ester eignet sich hervorragend dazu, die Ausfällung von Kalkseifen, z. B. in harten Betriebswässern, zu verhindern.

Löst man 10 g Natriumoleat in 1000 g Wasser von 30° deutscher Härte unter Zusatz von 10 % Ester, bezogen auf das Oleat, so wird eine durchscheinende kolloidale Lösung erhalten; ohne den

Ester-Zusatz erhält man eine Ausflockung der Kalkseife.

Beispiel 4

175 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylen-oxidalkohol ($R = C_2H_5$) mit 6 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

66,7 Teilen p-tert. Butyl-benzoesäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 238 Teile einer Flüssigkeit, die sich in
Der Ester ist ein ausgezeichnetes Farbstoffdispergiermittel.

1 Teil des Farbstoffs Colour Index Nr. 12 790 wird mit 1,5 Teilen des Natriumsalzes der 1,1'-Dinaphthylmethan-2,2'-disulfonsäure in einer Kugelmühle zu einer 10 %igen wäßrigen Farbstoffpaste vermahlen. 50 Teile dieser Paste werden mit 2 Teilen des Esters und 2000 Teilen Wasser vermischt. Man gibt weitere 7 Teile des Esters zu und verdünnt dann mit Wasser auf 7000 Teile. In diese Färbeflotte, deren pH-Wert mit Essigsäure auf 5 eingestellt wird, bringt man bei 50° C 300 Teile eines vorgereinigten Polyestergewebes ein, erwärmt das Bad im geschlossenen Apparat innerhalb von 30 Minuten auf 120 - 130° C und färbt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Anschließend wird das Gewebe sorgfältig gespült. Man erhält eine gelbe Färbung von hervorragender Reibechtheit.

Beispiel 5

140 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylen-oxidalkohol ($R = C_2H_5$) mit 6 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

113 Teilen Ölsäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 245 Teile einer Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, sich dagegen gut in organischen Lösungsmitteln,

z. B. Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, Estern, Ketonen und Alkoholen, löst. Der Ester eignet sich ausgezeichnet zum Dispergieren von solchen Farbstoffen in Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen, die in Wasser löslich, aber in Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen unlöslich sind.

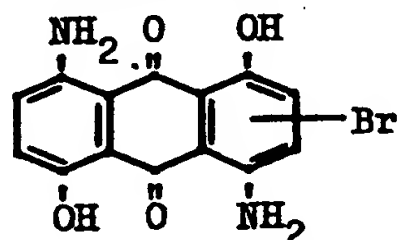
In der Lösung von 10 Teilen des Esters in 990 Teilen Perchloräthylen werden Säurefarbstoffe in Form ihrer Farbsäuren dispergiert. Man erhält tiefgefärbte stabile Dispersionen, die ohne jeden Wasserzusatz zum Färben von Wolle nach dem Ausziehverfahren verwendet werden können.

Beispiel 6

688 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylenoxidalkohol ($R = C_2H_5$) mit 13 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

283 Teilen Ölsäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 950 Teile einer Flüssigkeit, die sich in Perchloräthylen löst. Der Ester eignet sich ausgezeichnet als Farbstoffdispergiermittel.

10 Teile des Farbstoffs der Formel



werden mit 15 Teilen des Esters verpastet und mit 925 Teilen Perchloräthylen verdünnt. Ein vorgereinigtes Polyestergewebe wird mit dieser Flotte imprägniert, abgepreßt und getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Gewebe in 3 Teile geteilt. Der erste Teil wird 90 Sekunden auf $120^{\circ}C$, der zweite Teil

90 Sekunden auf 150°C und der dritte Teil 90 Sekunden auf 180°C erhitzt. Nach dem Auswaschen des unfixierten Farbstoffanteils erhält man gleichmäßig angefärbte und gut durchgefärbte Gewebe.

Ein Vergleich mit einer ohne Hilfsmittel durchgeführten Färbung zeigt, daß die Fixierausbeute und die Egalität durch das Hilfsmittel außerordentlich stark verbessert werden. Bemerkenswert ist, daß das mit der Ester enthaltenden Flotte imprägnierte Gewebe bei einer Nachbehandlung bei 150°C bereits eine tiefere Anfärbung zeigt als das mit einer keinen Ester enthaltenden Flotte imprägnierte Gewebe, welches bei 180°C nachbehandelt worden war.

Beispiel 7

113 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylenoxidalkohol ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit 3 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

40,5 Teilen Ölsäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 148 Teile einer Flüssigkeit, die sich in Wasser löst. Der Ester ist ein ausgezeichnetes Waschmittel, das sich durch hervorragendes Schmutztragevermögen auszeichnet.

Beispiel 8

223 Teile eines durch Oxyäthylieren von Polytrimethylenoxidalkohol ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit 18 Mol Äthylenoxid je Mol OH-Gruppe erhaltenen Polyätherpolyols werden mit

142 Teilen Ölsäure wie im Beispiel 1 beschrieben verestert. Man erhält 358 Teile einer Flüssigkeit, die sich in Wasser löst. Der Ester eignet sich ausgezeichnet als Egalisiermittel beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen.

Wirk-Plissee aus Hexamethylendiaminadipat wird in einem
Baumfärbeapparat im Flottenverhältnis 1 : 10 mit einer
Flotte gefärbt, die im Liter

0,6 g des im Beispiel 6 angegebenen Farbstoffs,

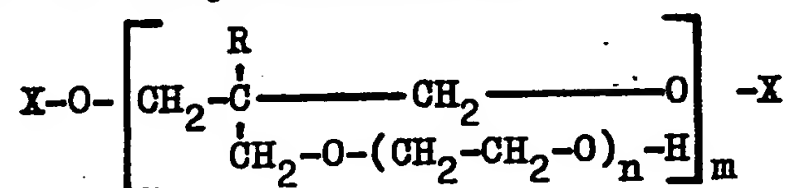
0,1 g des Farbstoffs Nr. 11 855 und

3 g des vorstehend beschriebenen Esters

enthält. Man erhält eine hervorragend gleichmäßige Blau-
Färbung. Bei Verwendung einer Flotte ohne Ester-Zusatz treten
starke Differenzen in Farbtiefe und Farbton zwischen inneren
und äußeren Lagen auf.

Patentansprüche

1) Ester aus Polyätheralkoholen der Formel



in der

R eine Methyl- oder Äthylgruppe,

X Wasserstoff oder die Gruppierung $-(CH_2-CH_2-O)_n-H$,

m eine Zahl von 5 - 20 und

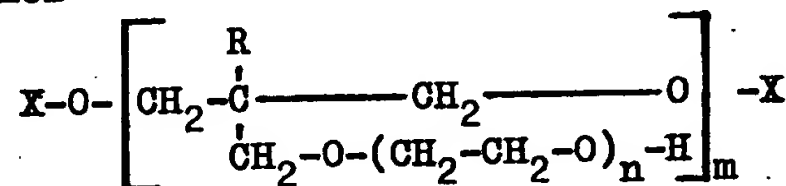
n eine Zahl von 2 - 20

bedeuten,

und 10 - 22 Kohlenstoffatome enthaltenden Monocarbonsäuren.

2) Ester gemäß Anspruch 1 aus 0,1 - 1 Mol Carbonsäure je Mol OH-Gruppe in den Polyätheralkoholen.

3) Verfahren zur Herstellung von polymeren Monocarbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyätheralkohole der Formel



in der

R eine Methyl- oder Äthylgruppe,

X Wasserstoff oder die Gruppierung $-(CH_2-CH_2-O)_n-H$,

m eine Zahl von 5 - 20 und

n eine Zahl von 2 - 20

bedeuten,

mit 10 - 22 Kohlenstoffatome enthaltenden Monocarbonsäuren verestert.

4) Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man je Mol OH-Gruppe in den Polyätheralkoholen 0,1 - 1 Mol Carbonsäure verwendet.

1911328

5) Verwendung der Polyätheralkohol-monocarbonsäureester als
Dispergier- und Emulgiermittel.

(Preparation); RACT (Reactant or reagent)
 (preparation and substitution reaction of, with benzenethiol derivative)

INDEX TERM: 46129-77-5P, 2-Oxetanemethyl phenyl ether 61266-70-4P,
 2-Oxetanemethanol 115845-47-1P 115845-48-2P, Allyl
 2-oxetanemethyl ether 115845-49-3P 115845-50-6P,
 2-Oxetanecarboxaldehyde diethyl acetal 115845-52-8P
 115845-53-9P 115845-54-0P 115845-55-1P 115845-56-2P
 115845-57-3P

ROLE: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
 (preparation of)

INDEX TERM: 106-54-7, 4-Chlorobenzenethiol

ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (substitution reaction of, with oxetanemethyl tosylate)

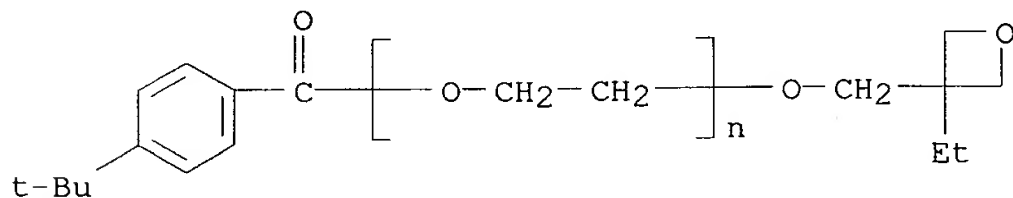
INDEX TERM: 10487-05-5, 2,3-Dihydroxypropanal diethyl acetal

ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (O-tosylation of)

L5 ANSWER 19 OF 21 REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 RN 30899-38-8 REGISTRY
 ED Entered STN: 16 Nov 1984
 CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), α -[4-(1,1-dimethylethyl)benzoyl]- ω -
 [(3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER CA INDEX NAMES:
 CN Benzoic acid, p-tert-butyl-, monoester with polyethylene glycol
 (3-ethyl-3-oxetanyl)methyl ether (8CI)
 CN Glycols, polyethylene, mono(p-tert-butylbenzoate),
 (3-ethyl-3-oxetanyl)methyl ether (8CI)
 MF (C2 H4 O)_n C17 H24 O3
 CI PMS
 PCT Polyether
 LC STN Files: CA, CAPLUS
 DT.CA CAPLUS document type: Patent
 RL.P Roles from patents: USES (Uses)

Ring System Data

Elemental Analysis	Elemental Sequence	Size of the Rings	Ring System Formula	Ring Identifier	RID Occurrence
EA	ES	SZ	RF	RID	Count
C3O	OC3	4	C3O	4.214.1	1
C6	C6	6	C6	46.150.18	1



1 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
 1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

REFERENCE 1

ACCESSION NUMBER: 73:131924 CA

TITLE: Polyether polyol carboxylates
 INVENTOR(S): Rudolph, Hans; Langmann, Werner
 PATENT ASSIGNEE(S): Farbenfabriken Bayer A.-G.
 SOURCE: Ger. Offen., 12 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 INT. PATENT CLASSIF.: C08G; B01F
 CLASSIFICATION: 39 (Textiles)
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 1911328	A	19701001	DE 1969-1911328	19690306
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1969-1911328	19690306

GRAPHIC IMAGE: For diagram(s), see printed CA Issue.

ABSTRACT:

The title compds., useful as emulsifiers and dispersing agents (especially for dyes), were prepared by reaction of oxyethylenated [with ethylene oxide (I)] polymers of II, where R = Me or Et (III), with oleic acid (IV), lauric acid, or p-tert-BuC₆H₄CO₂H. Thus, 140 parts polymerized III, reacted with 6 moles I per OH group, 56.4 parts IV, and 350 parts xylene were refluxed and H₂O and xylene distilled to give 192 parts ester (V) of 10 acid number. The dye C.I. 12100 (0.5 g) and 1 g V gave a stable aqueous dispersion.

SUPPL. TERM: polyether polyol carboxylates emulsifiers; polyol polyether carboxylates emulsifiers; carboxylates polyether polyol emulsifiers; emulsifiers polyether polyol carboxylates; dyes dispersing agents; dispersing agents dyes; esters polyether polyols

INDEX TERM: Dyes
(emulsifying agents for, oxyethylated oxetane derivs. as)

INDEX TERM: Dispersing agents
Emulsifying agents
(oxyethylated oxetane derivs., for dyes)

INDEX TERM: 30899-37-7 30899-38-8 31116-03-7 31724-01-3
ROLE: USES (Uses)
(emulsifying agents, for dyes)

L5 ANSWER 20 OF 21 REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 RN 18933-99-8 REGISTRY
 ED Entered STN: 16 Nov 1984
 CN Oxetane, 3-ethyl-3-[(phenylmethoxy)methyl]- (9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER CA INDEX NAMES:
 CN Oxetane, 3-[(benzyloxy)methyl]-3-ethyl- (8CI)
 OTHER NAMES:
 CN 3-(Benzyloxymethyl)-3-ethyloxetane
 CN **3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetane benzyl ether**
 CN [(3-Ethyl-3-oxetanylmethoxy)methyl]benzene
 FS 3D CONCORD
 MF C13 H18 O2
 CI COM
 LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT, USPATFULL
 DT.CA Caplus document type: Journal; Patent
 RL.P Roles from patents: PREP (Preparation); PRP (Properties); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
 RL.NP Roles from non-patents: PREP (Preparation); PROC (Process); PRP (Properties); RACT (Reactant or reagent)

Ring System Data